

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—67567

⑤ Int. Cl.³

C 04 B 35/46

H 01 B 3/12

H 01 G 4/12

識別記号

庁内整理番号

7417—4G

7216—5E

2112—5E

④ 公開 昭和55年(1980)5月21日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 非還元性誘電体磁器組成物およびこの磁器組成物を用いたセラミック積層コンデンサの製造方法

長岡京市天神二丁目26番10号株式会社村田製作所内

⑦ 発 明 者 西岡吾朗

長岡京市天神二丁目26番10号株式会社村田製作所内

② 特 願 昭53—139194

② 出 願 昭53(1978)11月10日

⑦ 出 願 人 株式会社村田製作所

⑦ 発 明 者 坂部行雄

長岡京市天神2丁目26番10号

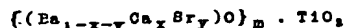
明 細 書

1. 発明の名称

非還元性誘電体磁器組成物およびこの磁器組成物を用いたセラミック積層コンデンサの製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 組 成 式



で表わされるチタン酸バリウム系誘電体磁器組成物において、 m 、 x 、 y が次の範囲にあることを特徴とする非還元性誘電体磁器組成物。

$$1.005 \leq m \leq 1.03$$

$$0.02 \leq x \leq 0.22$$

$$0.05 \leq y \leq 0.35$$

(2) 次の各工程(a)～(d)からなることを特徴とするセラミック積層コンデンサの製造方法。

a) 焼結されたセラミックが次の組成からなるグリーンシートを作成する工程。



$$1.005 \leq m \leq 1.03$$

$$0.02 \leq x \leq 0.22$$

(1)

$$0.05 \leq y \leq 0.35$$

(b) 内部電極となるニッケル、鉄、コバルトあるいはこれら金属の合金からなる導電層をセラミックグリーンシート上に形成し、該セラミックグリーンシートを積み重ねる工程。

(c) 1200～1350℃の温度範囲で、1～5 重量部の水素を含む還元雰囲気中で焼成する工程。

(d) 焼成されたセラミックの端面に現われている内部電極と導通する外部電極をセラミック端面に形成する工程。

3. 発明の詳細な説明

この発明は還元性雰囲気中で焼成しても良好な絶縁性を有する非還元性誘電体磁器組成物に関するものである。

従来、チタン酸塩を主体とした誘電体材料を用いることにより、小型で大容量、かつ高信頼性のセラミック積層コンデンサが得られており、電子計算機、通信機、テレビ受像機、電子時計、ラジオ受像機など各種製品の電子回路に使用されている。

(2)

セラミック積層コンデンサを製造するには、厚み50~100 μ mの誘電体グリーンシートを印刷、ドクターブレード法、スプレー法、引き上げ法で作成し、この誘電体グリーンシートの上に内部電極となる金属粉末のペーストを印刷し、これらを複数枚積み重ねて熱圧着し、一体化したものを自然雰囲気中1250~1400℃で焼成して焼結体を作り、内部電極と導通する外部引き出し用電極を焼結体の端面に焼き付けていた。

この場合内部電極の材料としては次のような条件を満足する必要があった。

① 誘電体が焼結する温度以上の融点を有すること。

② 自然雰囲気中で1300℃前後の温度に加熱しても、誘電体と接触して酸化したり、誘電体と反応を起こさないこと。

上記した各条件を満足する電極材料としては白金、パラジウムなどの貴金属があり、これまで主としてこれらの貴金属が使用されていた。

しかしながら、この電極材料はすぐれた特性を

(3)

持っている。たとえば、チタン酸バリウムに対し1モル当りの MnO を添加して還元性雰囲気中で焼成しても、比抵抗は $10^{13}\Omega\cdot cm$ 程度と高く、低抵抗にならない。しかしながらこの種の材料は遷移金属酸化物の量、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気によりキュリー温度が著しく変動すること、絶縁抵抗の経時的変化が大きいという問題があった。

発明者等がすて $K[(Ba_{1-x}Ca_x)O]_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ (ただし、 $1.005 \leq m \leq 1.03$, $0.02 \leq x \leq 0.22$, $0 < y \leq 0.20$)からなる誘電体磁器組成物について、電極にニッケル、鉄、クロムなどの卑金属を用いることができ、還元性雰囲気中で焼成しても絶縁抵抗の低下が生じないコンデンサの得られることを見い出した。

しかしこの磁器組成物は、焼結可能な温度範囲が1300~1370℃と高いものであった。また誘電率について実用上さらに大きなものが必要とされ、これに対して十分に満足する結果が得られていなかった。

この発明は、このような要求を満足させるため

(5)

有しているが、高価であるためセラミック積層コンデンサのコストに占める割合が20~50%にも達し、コストアップの最大の原因になっていた。

このような問題に対処するため、電極材料に安価な卑金属を用いる試みがなされるようになった。しかし卑金属としてたとえばニッケルを用いると、ニッケルは300℃以上の酸化性雰囲気中で加熱すると酸化し、誘電体と反応するため電極を形成することができなくなる。したがって、ニッケルの酸化を防止するため、中性または還元性雰囲気中で電極と誘電体を同時に焼成するようにしなければならぬが、従来の誘電体材料では強く還元されてしまい、比抵抗が $10 \sim 10^5 \Omega\cdot cm$ と低抵抗になり、コンデンサ用誘電体として使用できなかった。

中性または還元性雰囲気中で焼成しても還元されない材料として、1963年発行、「ハイパーミタビリティ セラミクス シンタードイン ハイドロゲン」—J.M.ハーバート著、U.S.P. 3,920,781に記載されているように、遷移金属酸化物、特に MnO の添加が有効であることが知ら

(4)

になされたもので、焼結可能な温度範囲を下げることで、大きな誘電率を有する非還元性誘電体磁器組成物およびこの磁器組成物を用いたセラミック積層コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

以下この発明を実施例に従って詳述する。

実施例1

純度99%以上の $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BrCO_3$ 、 TiO_2 を出発原料とし、組成式 $[(Ba_{1-x-y}Ca_xBr_y)O]_m \cdot TiO_2$ に対してそれぞれ第1表の m 、 x 、 y の値になるように配合した。次にこれらの配合原料を湿式混合し、粉砕したのち乾燥させ、1100~1150℃で2時間自然雰囲気中で仮焼した。仮焼済みの原料に有機バインダーを約3重量%加えて湿式混合し、さらに脱水、乾燥、整粒の工程を経て得られた粉末を直径1.45mm、厚み1.2mmに加圧成型した。これをジルコニア粉末を数粉としたアルミナ質匣に入れ、500℃まで自然雰囲気中で加熱し、有機バインダーを燃焼させたのち、体積比率で $H_2/N_2 = 1.5/100$ の還元性雰囲気中

(6)

第 1 表

において1200~1360℃で焼成した。

焼結した素子の両面にIn-Ga合金を塗布し、常温での絶縁抵抗(IR)、誘電率(ϵ)、誘電体損失($\tan\delta$)を測定し、その結果を第1表に合わせて示した。第1表中黒印を付したものは、この発明の範囲外のものである。

第1表からこの発明のように、 $1.005 \leq m \leq 1.03$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.22$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$ の範囲のものだけIRが $10^5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、 ϵ が5000以上、 $\tan\delta$ が30%以下であり、Gaのみを含む従来例にくらべてすぐれた特性のものが得られている。

試料 番号	BaO 1-x-y	CaO x	SrO y	m	IR ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)	ϵ	$\tan\delta$ (%)	焼成温度 (℃)
1 ※	0.97	0.01	0.02	1.01	1.5×10^1	4320	5.0	1320
2	0.90	0.03	0.07	"	7.1×10^0	6850	1.5	1250
3	0.81	0.05	0.15	"	8.3×10^0	7930	1.1	"
4	0.69	0.02	0.30	"	1.2×10^1	6765	25	"
5	0.66	0.18	0.30	"	7.3×10^0	7510	1.1	"
6	0.48	0.22	0.30	"	9.4×10^0	5581	0.32	"
7	0.47	0.18	0.35	"	8.7×10^0	5700	1.15	"
8 ※	0.41	0.22	0.37	"	1.8×10^1	3970	6.37	"

(7)

この発明において組成範囲を限定した理由は、次のとおりである。すなわち、mを1.005~1.03としたのは、mが1.005未満ではIRが低下し、誘電率が小さくなる一方、 $\tan\delta$ も大きくなる。また、mが1.03を超えると誘電率が小さくなるとともに $\tan\delta$ の値が大きくなる。Ca量のxを0.02~0.22としたのは、xが0.02未満になるとIRが低くなりコンデンサとして実用に供さなくなる。また、xが0.22を超えると焼結が困難となり、 ϵ は低下し、IR、 $\tan\delta$ が悪くなる。Sr量のyを0.05~0.35としたのは、yが0.05未満になると焼結温度を高くしなければ特性の良好なものが得られず、0.35を超えると ϵ が低下する。

次に試料番号5のものについて焼成雰囲気と、IR、 ϵ 、 $\tan\delta$ 、キュリー温度の各特性の関係を測定した。第2表はその測定結果である。

第 2 表

試料 番号	焼成雰囲気 H_2/N_2	IR ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)	ϵ	$\tan\delta$ (%)	キュリー温度 (℃)
22	0/100	5.4×10^4	4300	436	20
23	2/100	8.1×10^5	7620	1.13	26

00

24	5/100	7.8×10^4	8930	150	28
25	10/100	6.2×10^5	6540	980	22

さらに第2表の組成について高温負荷寿命試験を行い、IRの経時変化を測定した。なお、試験条件は試料を85℃の温度に保持し、500Vの直流電圧を印加して行つた。第3表はその結果を示したものである。

第 3 表

試料 番号	絶 縁 抵 抗 (MΩ・cm)			
	初 期 後	100時間後	500時間後	1000時間後
26	7.3×10^6	6.8×10^6	6.3×10^6	6.0×10^6

実施例 2

組成式が $\{(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Br}_{0.98}\text{O})_{1.01}\text{TiO}_2\}$ になるように、調合した低焼成原料に有機バインダ、分散剤、消泡剤の混合水溶液を15重量%添加し、50重量%の水と共にボールミルで粉碎、混合して原料スラリーを作つた。この原料スラリーを用いてドクターブレード法により厚み60μmのセラミックグリーンシートに加工した。セラミックグ

03

$$(\text{容量}) \times (\text{絶縁抵抗}) : 3840 \text{ M}\Omega \cdot \mu\text{F}$$

第1図にこの試料のε、IR、tanδの温度特性を示した。

以上の実施例において、セラミックグリーンシートはドクターブレード法により作成したが、このほかスプレー法、引き上げ法で作成してもよい。

また、セラミック積層コンデンサの内部電極としてニッケルを用いたが、このほか鉄、コバルトあるいはこれらの金属の合金を用いてもよい。

さらに焼成雰囲気はN₂、-H₂、からなる還元性雰囲気を用いたが、Ar-H₂、など水素を含む還元性雰囲気であればよい。

以上の説明から明らかなようにこの発明によれば、水素を含む還元性雰囲気で焼成しても大きな絶縁抵抗が得られ、またその経時変化も小さいという特徴を有する。しかも低い焼成温度で焼結させることができ、焼成コストの低減化が可能となり、さらに大きな誘電率のものが得られるため、全体形状を小型化でき製品コストも低くすることができ、ニッケルなどの卑金属を内部電極とする

04

特開 昭55-67567(4)

グリーンシート上にニッケルの粒径が約1μmのニッケル粉末ペーストで内部電極を印刷し、内部電極が互いに対向するように20枚セラミックグリーンシートを積み重ね、熱圧着して一体化した。

一体化したものをまず500℃まで空気中で加熱して有機バインダを燃焼させ、次に $\frac{R_{100}}{R_0} = \frac{2}{100}$ の還元性雰囲気中で1260℃まで100℃/hrの割合で昇温させ、1260℃に2時間保持したのち800℃まで100℃/hrの割合で冷却し、そののち室温まで昇昇気を保持したまま自然放冷を行つた。

得られた焼成済みの試料に外部引出し用電極としてIn-Oa合金を塗布し、これを測定試料とした。

この発明による誘電体磁器組成物を用いてニッケルを内部電極としたセラミック積層コンデンサの特性は以下のとおりであつた。

大きさ：幅=4.8mm、長さ=5.6mm

厚み=1.0mm

容 量：0.80μF

誘電体損失(tanδ)：2.40%

絶縁抵抗(IR)：4.8×10⁶Ω

05

セラミック積層コンデンサ用の誘電体磁器組成物として実用価値の大きなものである。

4.図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例で得られたセラミック積層コンデンサの容量、絶縁抵抗および誘電体損失と温度との関係を示す図である。

特 許 出 願 人

株式会社 村田製作所

06

第 1 図

